

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年1 月15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/004897 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/89, 23/68,  
23/58, 23/656, B01D 53/94

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008437

(22) 国際出願日: 2003 年7 月3 日 (03.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-200592 2002 年7 月9 日 (09.07.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイ  
ハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒563-8651 大阪府 池田市 ダイハツ町 1 番  
1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 裕久  
(TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生  
郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業  
株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 丹  
功 (TAN, Isao) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王  
町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業株式  
会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 上西 真里  
(UENISHI, Mari) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡  
竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業株式  
会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 梶田 伸  
彦 (KAJITA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲  
生郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 谷口  
昌司 (TANIGUCHI, Masashi) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀  
県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ  
工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP).(74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒541-0048  
大阪府 大阪市 中央区 瓦町 4 丁目8 番5 号 瓦町NKビル  
Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

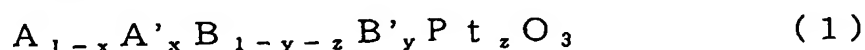
(57) Abstract: A catalyst for exhaust gas purification which can retain the catalytic activity of platinum on a high level over long and can realize excellent exhaust gas purification performance. The catalyst is prepared so as to contain a composite oxide of the perovskite structure represented by the general formula (1):  $A_{1-x}A'_xB_{1-y-z}B'_yPt_2O_3$  (1) wherein A represents at least one element selected among rare earth elements certainly including one or more rare earth elements having a valance of 3 as the only valence; A' represents at least one element selected among the alkaline earth metals and silver; B represents at least one element selected among iron, manganese, and aluminum; B' represents at least one element selected among the transition elements excluding platinum, iron, manganese, cobalt, and the rare earth elements; and x, y, and z, which indicate the proportions of atoms, are numbers satisfying  $0 < x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ , and  $0 < z \leq 0.5$ .

[続葉有]



## (57) 要約:

Ptの触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現できる、排ガス浄化用触媒を提供するために、排ガス浄化用触媒を、一般式(1)



(式中、Aは3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'はアルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはFe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'はPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは $0 < x \leq 0.5$ 、yは $0 \leq y < 0.5$ 、zは $0 < z \leq 0.5$ の原子割合を示す。)で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むように調製する。

## 明 細 書

## 排ガス浄化用触媒

## 5 技術分野

本発明は、自動車用エンジンなどの排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を効率よく浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

## 10 背景技術

現在まで、排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を同時に浄化できる三元触媒として、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）などの貴金属が、触媒活性成分として広く用いられている。

- 15 これら貴金属のうち、Ptは、低温からCOの酸化に優れる一方で、耐熱性が低いため、例えば、一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物に、Ptを含浸担持させて、耐熱性の向上を図ることが知られており、さらには、Ptを複合酸化物の組成として含ませれば、Ptを含浸担持させるよりも、より一層の耐熱性の向上および排ガス浄化性能の向上を図
- 20 れることが知られている。

- そのような、Ptを組成として含むペロブスカイト型構造の複合酸化物として、例えば、 $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ （特開平5-76762号公報）、 $La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.98}Pt_{0.02}O_3$ 、 $La_{1.0}Co_{0.9}Pt_{0.1}O_3$ 、 $La_{1.0}Co_{0.8}Pt_{0.2}O_3$ （特開平6-100319
- 25 号公報）、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ 、 $La_{1.0}Ni_{0.98}Pt_{0.02}O_3$ 、 $La_{1.0}Co_{0.9}Pt_{0.1}O_3$ 、 $La_{1.0}Fe_{0.8}Pt_{0.2}O_3$ 、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ （特開平6-304449号公

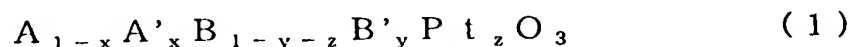
報)、 $\text{La}_{1.0}\text{Co}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1.0}\text{Fe}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1.0}\text{Mn}_{0.98}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1.0}\text{Co}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1.0}\text{Mn}_{0.98}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_3$  (特開平7-116519号公報)、 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{0.48}\text{Cr}_{0.48}\text{Pt}_{0.04}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$  (特開平8-217461号公報)などが提案されている。

しかし、上記の複合酸化物において、一般式 $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型構造において、Aサイトに、希土類元素のみが配置され、また、Bサイトに、Pt以外の遷移元素として、Cr (クロム)、Ni (ニッケル)、Cu (銅)のみが配置されていると、酸化還元雰囲気下において、Ptがペロブスカイト型構造中に安定に存在しにくくなり、長期使用により粒成長して、触媒活性の大幅な低下を生じる場合がある。

## 発明の開示

15 本発明の目的は、Ptの触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することのできる、排ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式 (1)



20 (式中、Aは、3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、アルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、  
25 xは、 $0 < x \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、yは、 $0 \leq y < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、zは、 $0 < z \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴としている。

また、本発明は、一般式（１）において、Ａが、Ｌａ、Ｎｄ、Ｙから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Ａ'が、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ａｇ  
5 から選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Ｂ'が、Ｒｈ、Ｒｕから選ばれる少なくとも１種の元素を示すことが好ましい。

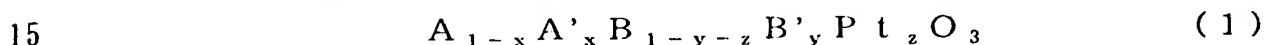
また、本発明は、一般式（１）において、ｙおよびｚは、 $0 < y + z \leq 0.5$  の関係を満たすことが好ましい。

また、本発明は、一般式（１）において、ｘおよびｚが、 $x = z$ （ただし  
10 、Ａ'がＡｇの場合には、 $2x = z$ ）の関係を満たすことが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式（１）

上記目的を達成するために、本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式（１）



（式中、Ａは、３価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Ａ'は、アルカリ土類金属およびＡｇから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Ｂ'は、Ｐｔ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃ  
20 ｏ、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも１種の元素を示し、 $x$ は、 $0 < x \leq 0.5$  の数値範囲の原子割合を示し、 $y$ は、 $0 \leq y < 0.5$  の数値範囲の原子割合を示し、 $z$ は、 $0 < z \leq 0.5$  の数値範囲の原子割合を示す。）

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含んでいる。

25 すなわち、この複合酸化物は、ペロブスカイト型構造であって、Ａサイトには、Ａで示される３価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも１種の元素、および、Ａ'で示されるアルカリ

土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素が、必ず配置される。このように、Aサイトに、Aで示される3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、および、A'で示されるアルカリ土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素を、ともに必ず配置させることにより、P tをペロブスカイト型構造中に安定に存在させることができる。

また、Bサイトには、Bで示されるF c、M n、A lから選ばれる少なくとも1種の元素が必ず配置され、B'で示されるP t、F c、M n、C o、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素が任意的に配置され、P tが必ず配置される。このように、Bサイトに、P tとともに、Bで示されるF c、M n、A lから選ばれる少なくとも1種の元素を必ず配置させることにより、P tをペロブスカイト型構造中に安定に存在させることができる。

Aサイトにおいて、Aで示される希土類元素には、3価以外に価数変動しない希土類元素が必ず含まれている。3価以外に価数変動しない希土類元素は、常時、3価をとる希土類元素であって、例えば、S c（スカンジウム）、Y（イットリウム）、L a（ランタン）、N d（ネオジム）、P m（プロメチウム）、G d（ガドリニウム）、D y（ジスプロシウム）、H o（ホルミウム）、E r（エルビウム）、L u（ルテチウム）などが挙げられる。

これら3価以外に価数変動しない希土類元素としては、好ましくは、L a、N d、Yが挙げられる。L a、N d、Yを用いることで、ペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。

また、Aで示される希土類元素には、C c（セリウム）、P r（プラセオジム）、T b（テルビウム）などの3価または4価に価数変動する希土類元素や、S m（サマリウム）、E u（ユーロピウム）、T m（ツリウム）、Y b（イッテルビウム）などの2価または3価に価数変動する希土類元素が含まれていてもよい。ただし、この場合には、3価以外に価数変動しない希土

類元素の原子割合が0.5以上であることが好ましい。Aサイトにおける3価以外に価数変動しない希土類元素の原子割合が0.5未満であると、P tのペロブスカイト型構造中における安定化を図れない場合がある。

また、上記した希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

また、Aサイトにおいて、A'で示されるアルカリ土類金属としては、Be（ベリリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）が挙げられる。これらのアルカリ土類金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

そのため、A'で示されるアルカリ土類金属および／またはAgとしては、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどのアルカリ土類金属および／または、Agが挙げられる。好ましくは、Mg、Ca、Sr、Ba、Agが挙げられる。Mg、Ca、Sr、Ba、Agを用いることで、ペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。

また、Aサイトにおいて、xは、 $0 < x \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合、すなわち、A'で示されるアルカリ土類金属および／またはAgは、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、その原子割合が、0.5以下、好ましくは、0.2以下の原子割合で配置され、かつ、Aで示される希土類元素が、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、それらの全量がA'で示されるアルカリ土類金属および／またはAgの残量となるような原子割合で配置される。A'で示されるアルカリ土類金属および／またはAgの原子割合が、0.5を超えると、P tのペロブスカイト型構造中における安定化を図れない場合がある。

また、Bサイトにおいて、P tとともに必ず配置され、Bで示されるFe（鉄）、Mn（マンガン）、Al（アルミニウム）は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。Fe、Mn、Alを用いることで、還元

雰囲気下におけるペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。また、Feを用いることで、環境負荷の低減化や安全性の向上を図ることができる。

また、Bサイトにおいて、Ptとともに任意的に配置され、B'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素としては、周期律表（IUPAC、1990年）において、原子番号22（Ti）～原子番号30（Zn）、原子番号40（Zr）～原子番号48（Cd）、および、原子番号72（Hf）～原子番号80（Hg）の各元素（Pt、Fe、Mn、Coを除く）が挙げられ、特に限定されないが、具体的には、Cr（クロム）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Rh（ロジウム）、Ru（ルテニウム）などが挙げられる。好ましくは、Rh、Ruが挙げられる。Rh、Ruを用いることで、低温活性を向上させることができる。なお、これらの遷移元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

また、Bサイトにおいて、yは、 $0 \leq y < 0.5$ の数値範囲の原子割合、すなわち、B'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素は、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、その原子割合が、0.5未満、好ましくは、0.4未満の原子割合で配置される。Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素の原子割合が、0.5以上であると、Ptのペロブスカイト型構造中における安定化を図れない場合がある。また、B'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素が、Rh、Ruである場合には、コストの低減化を図ることができない場合がある。

また、zは、 $0 < z \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合、すなわち、Ptは、その原子割合が、0.5以下で配置される。Ptの原子割合が、0.5を超えると、コストの低減化が図れない場合がある。

そして、Bで示されるFe（鉄）、Mn（マンガン）、Al（アルミニウム）は、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、それらの全量



がB'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素およびPtの残量となるような原子割合で配置される。

また、Bサイトにおいては、yおよびzは、 $0 < y + z \leq 0.5$ 、すなわち、B'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素と、Ptとの合計の原子割合が0.5以下、好ましくは、0.4以下であることが好ましい。このような原子割合であると、ペロブスカイト型構造の安定化をより一層図ることができる。

さらに、本発明のペロブスカイト型構造の複合酸化物では、xおよびzが、 $x = z$ （ただし、A'がAgの場合には、 $2x = z$ ）、すなわち、A'がアルカリ土類金属である場合には、A'は、Ptの原子割合と同量であることが好ましく、また、A'がAgである場合には、A'の原子割合の2倍量が、Ptの原子割合と同量であることが好ましい。このような関係を満足すれば、ペロブスカイト型構造中にPtが4個で存在しやすくなり、さらなる安定化を図ることができる。

そして、このような本発明のペロブスカイト型構造の複合酸化物は、特に制限されることなく、複合酸化物を調製するための適宜の方法、例えば、共沈法、クエン酸錯体法、アルコキシド法などによって、調製することができる。

共沈法では、例えば、上記した各元素の塩を上記した化学量論比で含む混合含塩水溶液を調製し、この混合含塩水溶液に中和剤を加えて共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理する。

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。好ましくは、硝酸塩や酢酸塩が挙げられる。また、混合含塩水溶液は、例えば、各元素の塩を、上記した化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

その後、この混合含塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤とし

ては、特に制限されないが、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン類などの有機塩基、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カリ、炭酸アンモンなどの無機塩基が用いられる。また、中和剤は、その中和剤を加えた後の混合含塩水溶液のpHが6～10程度となるように滴下する。このように滴下すれば、各元素の塩を効率よく共沈させることができる。

そして、得られた共沈物を、必要により水洗し、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、複合酸化物を調製することができる。

また、クエン酸錯体法では、例えば、クエン酸と上記した各元素の塩とを、上記した各元素の塩が上記した化学量論比となるように含まれるクエン酸混合含塩水溶液を調製し、このクエン酸混合含塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させた後、得られたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。

各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、また、クエン酸混合含塩水溶液は、例えば、上記と同様に混合含塩水溶液を調製して、その混合含塩水溶液に、クエン酸の水溶液を配合することにより、調製することができる。なお、クエン酸の配合量は、得られる複合酸化物1モルに対して、例えば、2～3モル程度であることが好ましい。

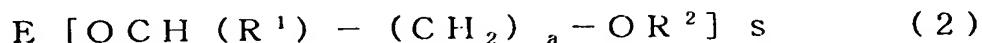
その後、このクエン酸混合含塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させる。乾固は、形成されるクエン酸錯体が分解しない温度、例えば、室温～150℃程度で、速やかに水分を除去する。これによって、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させることができる。

そして、形成されたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。仮焼成は、例えば、真空または不活性雰囲気下において250℃以上で加熱すればよい。その後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃

で熱処理することにより、複合酸化物を調製することができる。

また、アルコキシド法では、例えば、貴金属（P t、A g、R h、R uなど）を除く上記した各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比で含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に、貴金属（P t、A g、R h、R uなど）の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理する。

各元素のアルコキシドとしては、例えば、各元素と、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシとから形成されるアルコラートや、下記一般式（2）で示される各元素のアルコキシアルコラートなどが挙げられる。



（式中、Eは、各元素を示し、R<sup>1</sup>は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～4のアルキル基を示し、aは、1～3の整数、sは、2～3の整数を示す。）

アルコキシアルコラートは、より具体的には、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどが挙げられる。

そして、混合アルコキシド溶液は、例えば、各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、各元素のアルコキシドを溶解できれば、特に制限されないが、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが用いられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が用いられる。

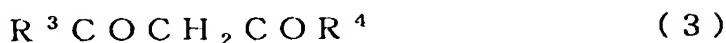
その後、この混合アルコキシド溶液に、上記した化学量論比で貴金属（P t、A g、R h、R uなど）の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させる。貴金属（P t、A g、R h、R uなど）の塩を含む水溶液としては

、例えば、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液、ヘキサアンミン塩化物水溶液、ジニトロジアンミン硝酸水溶液、ヘキサクロロ酸水和物、シアン化カリウム塩などが用いられる。

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥  
5 させた後、例えば、約 500～1000℃、好ましくは、約 500～850℃で熱処理することにより、複合酸化物を得ることができる。

また、このようなアルコキシド法においては、例えば、上記した混合アルコキシド溶液に、貴金属（Pt、Ag、Rh、Ru など）の有機金属塩を含む溶液を混合して、均一混合溶液を調製し、これに水を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理することにより、調製  
10 することもできる。

貴金属（Pt、Ag、Rh、Ru など）の有機金属塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成される貴金属（Pt、Ag、Rh、Ru など）のカルボン酸塩、例えば、下記一般式（3）に示されるジケトン化  
15 合物から形成される貴金属（Pt、Ag、Rh、Ru など）のジケトン錯体などの、貴金属（Pt、Ag、Rh、Ru など）の金属キレート錯体が挙げられる。



（式中、 $R^3$ は、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフルオロアルキル基またはアリール基、 $R^4$ は、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフルオロアルキル基、アリール基または炭素数 1～4 のアルキルオキシ基を示す。）  
20

上記一般式（3）中、 $R^3$ および $R^4$ の炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチルなどが挙げられる。また、 $R^3$ および $R^4$ の炭素数 1～4 のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオルメチルなどが挙げられる。また、 $R^3$ および $R^4$ のアリール基としては、例えば、フェニルが挙げ  
25

られる。また、 $R^4$ の炭素数1～4のアルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどが挙げられる。

ジケトン化合物は、より具体的には、例えば、2, 4-ペンタンジオン、  
5 2, 4-ヘキサジオン、2, 2-ジメチル-3, 5-ヘキサジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、1-トリフルオロメチル-1, 3-ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパジオン、ジピバロイルメタン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、*t*-ブチルアセトアセテートなどが挙げられる。

10 また、貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)の有機金属塩を含む溶液は、例えば、貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)の有機金属塩を、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が用いられる。

そして、このようにして調製された貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)  
15 )の有機金属塩を含む溶液を、上記した混合アルコキシド溶液に混合して、均一混合溶液を調製した後、この均一混合溶液に水を加えて加水分解により沈殿させる。

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850  
20 ℃で熱処理することにより、複合酸化物を得ることができる。

そして、このようにして得られる本発明の複合酸化物は、そのまま、排ガス浄化用触媒として用いることもできるが、通常、触媒担体上に担持させるなど、公知の方法により、排ガス浄化用触媒として調製される。

触媒担体としては、特に限定されず、例えば、コージェライトなどからなるハニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。  
25

触媒担体上に担持させるには、例えば、まず、得られた複合酸化物に、水を加えてスラリーとした後、触媒担体上にコーティングし、乾燥させ、その

後、約 300～800℃、好ましくは、約 300～600℃で熱処理すればよい。

そして、このようにして得られる本発明の複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒は、Pt をペロブスカイト型構造中において安定に存在させることができ、酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、Pt が複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持することができる。また、Pt のペロブスカイト型構造に対する酸化還元雰囲気での固溶析出による自己再生機能によって、Pt の使用量を大幅に低減しても、触媒活性を実現することができる。

その結果、本発明の複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒は、Pt の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

## 実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら限定されるものではない。

### 実施例 1

ランタンエトキシエチレート  $[La(OC_2H_4OEt)_3]$  36.6 g (0.090 モル)、ストロンチウムエトキシエチレート  $[Sr(OC_2H_4OEt)_2]$  2.7 g (0.010 モル)、鉄エトキシエチレート  $[Fe(OC_2H_4OEt)_3]$  17.4 g (0.054 モル)、マンガンエトキシエチレート  $[Mn(OC_2H_4OEt)_2]$  8.4 g (0.036 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート  $[Pt(CH_3COCHCOCH_3)_2]$  3.93 g (0.010 モル) をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混

合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaSrFeMnPt}$ を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 5     その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 $\text{LaSrFeMnPt}$ 複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて600℃で1時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

- 10     この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.54}\text{Mn}_{0.36}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $27\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.77質量%であった。

## 実施例2

- 15     ランタンメトキシエチレート $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 34.6 g (0.095モル)、アルミニウムメトキシエチレート $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 20.2 g (0.080モル)、マンガンメトキシエチレート $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 2.0 g (0.010モル)を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、銀アセチルアセトナート $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)]$ 1.04 g (0.005モル)、白金アセチルアセトナート $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3.14 g (0.008モル)、ルテニウムアセチルアセトナート $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 0.80 g (0.002モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて
- 20     、 $\text{LaAgAlMnPtRu}$ を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で2時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $19\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるAg含有量は、2.34質量%、Pt含有量は、6.78質量%、Ru含有量は、0.88質量%であった。

### 実施例 3

ネオジウムメトキシプロピレート  $[\text{Nd}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$  32.9 g (0.080 モル)、バリウムメトキシプロピレート  $[\text{Ba}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$  3.2 g (0.001 モル)、マグネシウムメトキシプロピレート  $[\text{Mg}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$  2.0 g (0.010 モル)、アルミニウムメトキシプロピレート  $[\text{Al}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$  25.0 g (0.085 モル)を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、キシレン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  3.93 g (0.010 モル)、ロジウムアセチルアセトナート  $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$  2.00 g (0.005 モル)をキシレン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{NdBaMgAlPtRh}$ を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、 $600^\circ\text{C}$ で2時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{Nd}_{0.80}\text{Ba}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_{0.85}\text{Pt}_{0.10}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $29\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、8.40質量%、Rh含有量は、2.21質量%であった。

### 実施例 4



ランタンエトキシエチレート  $[La(OC_2H_4OEt)_3]$  36.6 g (0.090 モル)、カルシウムエトキシエチレート  $[Ca(OC_2H_4OEt)_2]$  2.2 g (0.010 モル)、鉄エトキシエチレート  $[Fe(OC_2H_4OEt)_3]$  29.0 g (0.090 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

次いで、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 分 8.50 質量%) 22.9 g (Pt 換算で 1.95 g、0.010 モル相当) を、脱イオン水 200 mL にて希釈した後、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、700℃で2時間とした。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $La_{0.90}Ca_{0.10}Fe_{0.90}Pt_{0.10}O_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $19 m^2/g$  であり、複合酸化物中における Pt 含有量は、7.90 質量%であった。

#### 実施例 5

硝酸イットリウム ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 19.1 g (0.050 モル)、硝酸ストロンチウム ( $Sr(NO_3)_2$ ) 7.5 g (0.050 モル)、硝酸鉄 ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 20.2 g (0.050 モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 分 8.50 質量%) 114.8 g (Pt 換算で 9.75 g、0.050 モル相当) を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、均一混合溶液を調製した。そして、クエン酸 46.1 g (0.240 モル) を純水 100 mL に溶解して、この溶液を、均一混合溶液に加えて、 $YSrFePt$  を含むクエン酸混合含塩水溶液を調製した。

次いで、クエン酸混合含塩水溶液をロータリーエバポレータで真空引きしながら、60～80℃の油浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で、油浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃にて、1時間真空乾燥し、クエン酸錯体を得た。

- 5 得られたクエン酸錯体を、300℃で3時間、大気中で焼成し、乳鉢で粉碎した後、再び、700℃で3時間、大気中で焼成することにより、粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $Y_{0.50}Sr_{0.50}Fe_{0.50}Pt_{0.50}O_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると  
10 同定された。また、その比表面積は $22.5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、37.27質量%であった。

#### 実施例6

硝酸ランタン( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 39.0 g (0.090モル)、硝酸ストロンチウム( $Sr(NO_3)_2$ ) 2.7 g (0.010モル)、  
15 硝酸マンガン( $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 31.4 g (0.090モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt分8.50質量%) 22.9 (Pt換算で1.95 g、0.010モル相当)をイオン交換水200 mLに溶解して、均一に混合することにより、 $LaSrMnPt$ を含む混合含塩水溶液を調製した。

- 20 この溶液に、中和剤として炭酸アンモニウム水溶液を、pHが10になるまで滴下して共沈させ、十分に攪拌後、ろ過水洗した。

得られた共沈物を、120℃で12時間乾燥後、700℃で3時間、大気中で焼成することにより、粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $La_{0.90}Sr_{0.10}Mn_{0.90}Pt_{0.10}O_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると  
25 同定された。また、その比表面積は $20.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.78質量%であった。

## 比較例 1

市販の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (比表面積  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $20 \text{ g}$  に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 分  $8.50$  質量%)  $27.1 \text{ g}$  (Pt 換算で  $2.3 \text{ g}$ ) を用いて、Pt を含浸した後、 $60^\circ\text{C}$  にて  $24$  時間通風乾燥後、大気  
5 中、電気炉を用いて  $500^\circ\text{C}$  で  $1$  時間熱処理した。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の Pt 担持量は、 $10.3$  質量%であった。

## 比較例 2

硝酸ランタン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $34.6 \text{ g}$  ( $0.080$  モル)、硝酸イットリウム ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $3.83 \text{ g}$  ( $0.010$   
10 モル)、硝酸ストロンチウム ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )  $2.74 \text{ g}$  ( $0.010$  モル)、硝酸コバルト ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  $21.3 \text{ g}$  ( $0.090$  モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 分  $8.50$  質量%)  $22.9$  (Pt 換算で  $1.95 \text{ g}$ 、 $0.010$  モル相当) を、純水  $100 \text{ mL}$  に溶解して、均一に混合することにより、均一混合溶液を調製した。そして、  
15 クエン酸  $46.1 \text{ g}$  ( $0.240$  モル) を純水に溶解して、この溶液を、均一混合溶液に加えて、 $\text{LaYSrCoPt}$  を含むクエン酸混合含塩水溶液を調製した。

以下、実施例 5 と同様の操作により粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Y}_{0.10}\text{Sr}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶  
20 相であると同定された。また、その比表面積は  $24.6 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における Pt 含有量は、 $7.82$  質量%であった。

## 比較例 3

硝酸ランタン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $39.0 \text{ g}$  ( $0.090$  モル)  
25 )、硝酸ストロンチウム ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )  $1.35 \text{ g}$  ( $0.005$  モル)、硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $1.45 \text{ g}$  ( $0.005$  モル)、硝酸コバルト ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  $21.3 \text{ g}$  ( $0.090$

モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt分8.50質量%)22.9(Pt換算で1.95g、0.010モル相当)をイオン交換水200mLに溶解して、均一に混合することにより、LaSrNiCoPtを含む混合塩水溶液を調製した。

5 以下、実施例6と同様の操作により粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $19.6\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.71質量%であった。

## 10 試験例1

### 1) 触媒担体に対するコーティング

実施例1~6および比較例1~3で得られた各粉体20gと、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{0.95}$ の組成からなる複合酸化物の粉体100gとを、脱イオン水120mLと混合し、さらに、ジルコニアゾル(日産化学社製NZS-30B:固形分30質量%)21.1gを加えてスラリーを調製した。このスラリーを、コージェライト質ハニカム(直径80mm、長さ95mm、格子密度400セル/(0.025m)<sup>2</sup>)からなる触媒担体にコーティングした。

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコーティング量が126g/触媒担体1L(60g/個)となるように調整した。その後、120℃にて12時間通風乾燥後、大気中、600℃で3時間焼成することによって、実施例1~6および比較例1~3の粉体を含むモノリス状触媒をそれぞれ得た。

### 2) 耐久試験

25 V型8気筒排気量4Lのエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が1050℃となる30秒で1サイクルの耐久パターンを、60時間繰り返した。

耐久パターンは、0～5秒（5秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）で運転し、5～28秒（23秒間）は、過剰の燃料を噴射（ $\lambda = 0.89$ ）し、2秒遅れて、7～30秒（23秒間）は、触媒の上流側に高圧の2次空気を噴射し、7～28秒（21秒間）は、やや空気過剰（ $\lambda = 1.02$ ）として、触媒内部において過剰の燃料を燃焼させて、触媒床内の温度を1050℃まで上昇させ、28～30秒（2秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）に戻し、かつ、2次空気を導入し続けて、空気が大過剰となる高温酸化雰囲気（ $\lambda = 1.25$ ）とした。

### 3) 活性評価

10 直列4気筒排気量1.5Lのエンジンを用い、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 3.4\%$ （ $\Delta A/F = \pm 0.5 A/F$ ）の振幅を、周波数1Hzで与え、耐久前後の各モノリス状触媒のCO、HC、NO<sub>x</sub>の浄化率を測定した。その結果を表1に示す。なお、測定は、モノリス状触媒の上流側（入口ガス）の温度を460℃に保ち、流速は、空間速度（SV）50000/毎時とした。なお、表1には、各モノリス状触媒1L当たりの貴金属含有量（g）を併せて示す。

表 1

| 触媒    | 組成   | 貴金属<br>含有量<br>(g/L 触媒)           | 耐久前浄化率<br>(%) |      |                 | 耐久後浄化率<br>(%) |      |                 |
|-------|--|----------------------------------|---------------|------|-----------------|---------------|------|-----------------|
|       |  |                                  | CO            | HC   | NO <sub>x</sub> | CO            | HC   | NO <sub>x</sub> |
| 実施例 1 | $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.54}\text{Mn}_{0.36}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$                 | Pt: 1.55                         | 94.3          | 96.8 | 93.8            | 85.7          | 88.5 | 85.1            |
| 実施例 2 | $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ | Pt: 1.35<br>Ru: 1.76<br>Ag: 0.47 | 96.6          | 93.4 | 97.2            | 87.6          | 82.0 | 81.7            |
| 実施例 3 | $\text{Nd}_{0.80}\text{Ba}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_{0.85}\text{Pt}_{0.10}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ | Pt: 1.68<br>Rh: 0.441            | 99.3          | 100  | 100             | 92.0          | 89.7 | 92.5            |
| 実施例 4 | $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$                                 | Pt: 1.58                         | 95.3          | 98.7 | 95.5            | 81.9          | 80.6 | 82.6            |
| 実施例 5 | $\text{Y}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}\text{O}_3$                                  | Pt: 7.45                         | 98.6          | 99.0 | 98.2            | 94.1          | 93.3 | 95.0            |
| 実施例 6 | $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$                                 | Pt: 1.56                         | 93.2          | 95.1 | 92.4            | 84.0          | 86.4 | 83.2            |
| 比較例 1 | Pt 担持 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   | Pt: 2.06                         | 98.8          | 92.1 | 87.0            | 66.7          | 60.8 | 27.1            |
| 比較例 2 | $\text{La}_{0.80}\text{Y}_{0.10}\text{Sr}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$                  | Pt: 1.56                         | 94.3          | 90.0 | 96.1            | 75.5          | 68.3 | 65.2            |
| 比較例 3 | $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$                 | Pt: 1.54                         | 92.0          | 91.1 | 95.3            | 72.1          | 69.5 | 64.0            |

表 1 から、比較例 1 ～ 3 の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例 1 ～ 6 の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

なお、上記の説明は、本発明の例示の実施形態および実施例として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

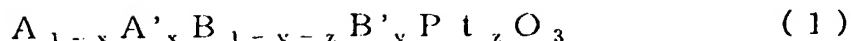
#### 産業上の利用可能性

本発明の排ガス浄化用触媒は、Pt の触媒活性を、長期にわたって高いレ

ベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (1)



- 5 (式中、Aは、3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、アルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
- 10 xは、 $0 < x \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、yは、 $0 \leq y < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、zは、 $0 < z \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

- 15 2. 一般式 (1) において、Aが、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'が、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'が、Rh、Ruから選ばれる少なくとも1種の元素を示すことを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

- 20 3. 一般式 (1) において、yおよびzは、 $0 < y + z \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

4. 一般式 (1) において、xおよびzが、 $x = z$  (ただし、A'がAgの場合には、 $2x = z$ ) の関係を満たすことを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08437

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/89, 23/68, 23/58, 23/656, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 63-302950 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>09 December, 1988 (09.12.88),<br>Claims; description, page 2, lower left column,<br>line 13 to lower right column, line 4; example 4<br>(Family: none) | 1-3                   |
| X         | JP 2-265648 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>30 October, 1990 (30.10.90),<br>Claims; examples 1 to 4<br>(Family: none)   | 1-3                   |
| X         | JP 3-186346 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.),<br>14 August, 1991 (14.08.91),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-3                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 September, 2003 (26.09.03)

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08437

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 5-76762 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.),<br>30 March, 1993 (30.03.93),<br>Claims<br>(Family: none)  | 1-3                   |
| X         | US 5622680 A (SPECIALITES ET TECHNIQUES EN<br>TRAITEMENT DE SURFACES-STTS),<br>22 April, 1997 (22.04.97),<br>Claims; examples<br>& JP 5-509033 A<br>Claims; examples<br>& FR 2665089 A | 1-3                   |
| A         | Hirohisa TANAKA et al., "Perovskite Shokubai eno<br>Kikinzoku Tanji Koka", Shokubai Toronkai Toronkai<br>A Yokoshu, Vol.88th, 2001, page 112   | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 23/89, 23/68, 23/58, 23/656, B01D 53/94

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74, B01D 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2003年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2003年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2003年 |

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | JP 63-302950 A(日産自動車株式会社)1988.12.09,<br>特許請求の範囲,明細書第2頁左下欄第13行-右下欄第4行,実施例4<br>(ファミリーなし) | 1-3              |
| X               | JP 2-265648 A(日産自動車株式会社)1990.10.30,<br>特許請求の範囲,実施例1-4<br>(ファミリーなし)                     | 1-3              |
| X               | JP 3-186346 A(ダイハツ工業株式会社)1991.08.14,<br>特許請求の範囲(ファミリーなし)                               | 1-3              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X                     | JP 5-76762 A(堺化学工業株式会社)1993.03.30,<br>特許請求の範囲(ファミリーなし)   | 1-3              |
| X                     | US 5622680 A(SPECIALITES ET TECHNIQUES EN<br>TRAITEMENT DE SURFACES-STTS)1997.04.22,<br>特許請求の範囲,実施例<br>&JP 5-509033 A,特許請求の範囲,実施例<br>&FR 2665089 A | 1-3              |
| A                     | 田中裕久 他1名,ペロブスカイト触媒への貴金属担持効果,<br>触媒討論会討論会A予稿集, Vol. 88th, 2001, p. 112  | 1-4              |